

УДК 678.664:661.683:66.081

Сорбційна активність гідрофільних гібридних органо-неорганічних полімерних систем

Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, І.М. Паращенко, Є.В. Лебедєв, Л.К. Матковська

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено сорбцію води в органо-неорганічну систему (ОНС) на основі макродіізоціанату та силікату натрію – ОНС-А і таку ж систему, модифіковану добавкою поліізоціанату – ОНС-Б. Встановлено, що механізм дифузії води в обох системах має фіктивський характер. Для обох систем характерна наявність початкової ділянки на кривих сорбції з меншою швидкістю дифузії, що також підкоряється фіктивському дифузійному закону сорбції. Цей ефект може бути пов'язаний з наявністю на поверхні зразка шару з більш щільною структурою, відмінною від структури об'єму, за рахунок того, що при твердненні поверхня зразка контактувала з атмосферою вологою. Коли цей шар насичується сорбатом в результаті дифузії, сорбат починає надходити в об'єм полімеру. Відмінності швидкості дифузії (для ОНС-Б вона більш повільна) в об'ємі полімеру зумовлені утворенням більш жорсткої просторової структури полімерної матриці за рахунок реакції поліізоціанату з силікатом натрію. Показано, що наростання внутрішніх зусиль в ОНС при сорбції води також підкоряється фіктивській залежності, при цьому максимальний внутрішній тиск становить 0,11 МПа.

Ключові слова: полімери, гібриди, ліофільність, гідрофільність, сорбція.

Вступ.

Раніше було показано, що органо-неорганічні системи (ОНС) на основі уретанового олігомеру – макродіізоціанату МДІ (органічна фаза) і силікату натрію СН (неорганічна фаза) гідрофільні та, залежно від хімічної структури МДІ, можуть мати високі сорбційні характеристики щодо води. Наприклад, ОНС на основі МДІ 2102 (ММ = 2100 і функціональність $f=2$, МДІ мав по дві NCO-групи на кінцях лінійного молекулярного ланцюга) були здатні сорбувати більше, ніж 2000 % води [1]. Якщо ж використовували МДІ 3603 (ММ = 3600 і $f=3$, МДІ мав три NCO-групи на кінцях розгалуженого молекулярного ланцюга), то максимальна сорбція сягала тільки 200 %. Органо-неорганічний полімер утворюється в реакціях NCO-груп з OH-групами силікату натрію, деталі хімічної взаємодії описані в роботі [2].

Дослідження структури ОНС такого типу дали змогу встановити, що їхні високі сорбційні властивості зумовлені гідрофільністю неорганічної (силікатної) фази, яка міститься в об'ємі полімерної матриці у вигляді нановключень середнього розміру ~ 7 нм [3]. Молекули води, що проникають у ОНС, локалізуються на поверхні включень силікатної фази, утворюючи водяний шар навколо частинок силікату. Еластичність полімерної матриці тут відіграє ключову роль, у випадку лінійного полімеру на основі МДІ 2102 матриця розтягується, істотно збільшуючи свій об'єм, що

дає змогу вміщувати величезну кількість води у міжмолекулярному просторі. У випадку МДІ 3603 еластичність матриці істотно нижча (хоча молекулярна маса МДІ вища, але розгалужена структура ланцюга МДІ з $f=3$ утворює менш еластичну сітчасту структуру органо-неорганічного полімеру) і саме вона обмежує кількість води, яка може локалізуватися на поверхні частинок силікату. Слід відмітити, що уретанові полімери, отримані на основі МДІ, отвердненого вологою повітря, і які не містять силікатної фази, сорбують тільки від 3 % (МДІ 3603) до 5 % води (МДІ 2102) [1]. Сорбція води в ОНС і відповідні уретанові полімери має фіктивський характер, а коефіцієнти дифузії в ОНС і відповідних полімерах розрізняються на порядок для всіх типів МДІ [4].

Властивості ОНС можна змінювати в широких межах модифікацією її добавками ізоціанатвмісного модифікатора – поліізоціанату (ПІЦ) із вмістом вільних ОНС-груп 32 % (МДІ містить $\sim 3,6$ % вільних ОНС-груп) [5]. Завдяки цьому міняється склад органічного компонента і можна отримати систему з різною структурою. Коли вміст ОНС-груп у суміші МДІ/ПІЦ становить 16–17 %, електропровідність ОНС на основі МДІ 2102 зменшується на 5 порядків, діелектрична константа спадає з 18 до 6, термостійкість зростає з 80 до 270 °С, руйнуча напруга зростає з 1 до 20 МПа, відносний розтяг зменшується з 1200 до 30 % [5–7].

Відповідно змінюються і теплофізичні характеристики (T). Для пояснення цих ефектів була запропонована структурна модель, згідно з якою в модифікованій системі існують дві взаємопроникні органо-неорганічні морфологічні сітки – одна, еластична, утворена в реакції МДІ-СН і друга, жорстка, утворена в реакції ПШЦ-СН [5, 6]. Із зростанням вмісту ПШЦ посилюється вплив другої сітки аж до концентрації NCO-груп 16–17 % (при цьому співвідношення МДІ/ПШЦ=50/50), після чого вона стає превалуючою і переважно визначає властивості ОНС. Але її вплив на всі характеристики ОНС відчувається і за найменшого вмісту ПШЦ (МДІ/ПШЦ=90/10, вміст NCO-груп дорівнює 6,5 %), при цьому істотно росте термостійкість, знижуються електропровідність і $\tan \delta$, змінюються механічні характеристики, тобто наявність ПШЦ ефективно модифікує систему. Можна сподіватися, що модифікація ОНС за допомогою ізоціанатвмісного компонента ПШЦ також ефективно впливатиме на її сорбційні властивості.

Метою роботи було дослідження впливу модифікації органо-неорганічних систем поліізоціанатом на сорбційні властивості таких систем на основі МДІ і силікату натрію.

Експериментальна частина.

ОНС з поліуретановою органічною складовою були сформовані в процесі взаємної полімеризації суміші уретанового олігомеру – макродіізоціанату (МДІ) та силікату натрію (СН). МДІ з вільними NCO-групами у кількості 3,6 % був синтезований на основі 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) та олігооксіпропіленгліколів (ОПГ) з молекулярною масою 2100 та функціональністю 2. В процесі спільної полімеризації МДІ та СН утворюється еластична рідкозшита органо-неорганічна сітка МДІ/МС. Співвідношення органічна/неорганічна фази (МДІ/СН) у реакційній суміші становило 70/30.

Було синтезовано два види ОНС: тип А містив тільки МДІ і СН за вказаного співвідношення, тип Б додатково містив ізоціанатвмісну модифікуючу добавку – поліізоціанат (ПШЦ), при цьому співвідношення компонентів (МДІ/ПШЦ/СН) у реакційній суміші становило 60/10/30. Метою введення модифікуючої добавки було оцінити в якій мірі структура полімерної матриці впливає на характер сорбції води в ОНС. Введення ізоціанатвмісної добавки, яка бере участь у реакції полімеризації за рахунок наявності вільних NCO-груп, змінює структуру полімерної матриці. Порівняно з МДІ, ПШЦ має нижчу молекулярну масу (250 проти 4500) і велике число вільних NCO-груп (32 % проти 3,6 %). Внаслідок цього утворюється жорстка органо-неорганічна сітка ПШЦ/МС, яка співіснує поряд з еластичною сіткою МДІ/ПШЦ, тобто полімер являє собою систему з еластичною і жорсткою взаємопроникними сітками [5,6]. Природно, що механічні і сорбційні (ліофільні) властивості таких ОНС, типу А і Б, мають розрізнятися.

Органічний і неорганічний компоненти, а також

модифікуюча добавка змішувалися протягом 5 хв., потім реакційна суміш виливалася в тефлонову форму, де відбувалася полімеризація протягом 24 год. за температури 20 ± 1 °С. Розмір зразка для вимірювань був у формі диска діаметром 9 мм і товщиною близько 1,5 мм. Сорбційні властивості та кінетика дії внутрішніх пружних сил досліджувалися шляхом експозиції зразка ОНС у дистильованій воді за температури 20 ± 1 °С за допомогою періодичного зважування, вимірювання його геометричних параметрів (діаметра і товщини) та датчика зусиль.

Відносна кількість сорбованої води ΔP , визначалася за рівнянням:

$$\Delta P = \frac{P - P_0}{P_0}, \quad (1)$$

де: P – маса зразка після експозиції у воді; P_0 – первісна маса сухого зразка.

З геометричних вимірювань вираховувалися відносні зміни об'єму зразка при набуханні:

$$\Delta V = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (2)$$

де: V – об'єм зразка після експозиції у воді; V_0 – первісний об'єм зразка.

Зусилля, які розвиваються в зразку при сорбції води, вимірювалися за допомогою датчика зусиль. Зразок ОНС поміщався між двома латунними сітчастими дисками, що надають доступ воді до зразка, у скляному стакані з водою. Верхня сітка накривалася суцільним латунним диском зі штоком датчика зусилля, який обмежував збільшення об'єму зразка при сорбції, тобто сорбція води відбувалася у режимі постійного об'єму і зростаючих внутрішніх зусиль у зразку. Зважувався сухий зразок і після закінчення експерименту для того, щоб визначити кількість сорбованої води в цьому режимі.

Результати експерименту та їх обговорення.

На рис. 1а показані результати сорбції за зміною ваги зразка для обох типів ОНС, немодифікованого (А) і модифікованого (Б). Як видно, в ОНС типу Б рівень водопоглинання значно менший. Як відмічалось вище, наявність ізоціанатвмісного модифікатора ПШЦ у цій ОНС приводить до формування більш жорсткої густо зшитої сітки, еластичні властивості якої нижчі, ніж в ОНС А, отже і сорбційна ємність менша. За 400 год. експозиції сорбція води становить більше, ніж 400 % для ОНС-А і 210 % для ОНС-Б, тобто удвічі менша.

За цими даними можна оцінити характер дифузії сорбату (води) у досліджуваній системі. Для процесу сорбції, контрольованого дифузиею в тонкому зразку з $d \gg l$ (d – розмір зразка, l – його товщина), можна записати кінетичне рівняння [8]:

$$\frac{P_t}{P_{eq}} = k \cdot t^n, \quad (3)$$

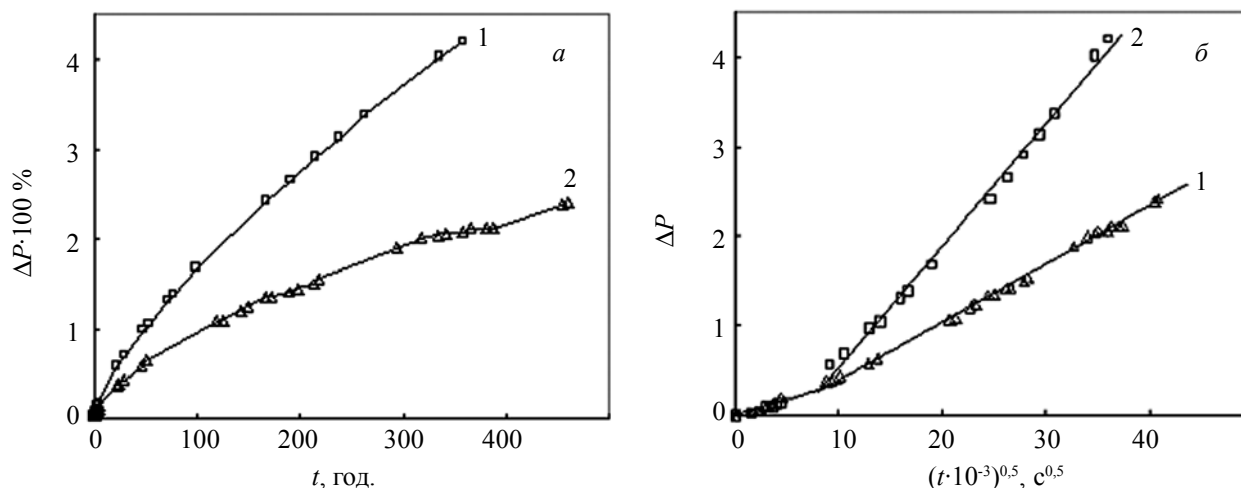


Рис. 1. Залежність сорбції води (за вагою) від часу експозиції (а) зразків: ОНС-А (1) і ОНС-Б (2). Кінетичні сорбційні характеристики зразків: ОНС-А (1) і ОНС-Б (2) у фіківських координатах (б)

де: P_t – маса сорбату ΔP , поглиненого сорбентом за час дифузійного процесу t ; P_{eq} – рівноважне значення маси сорбату в об’ємі полімеру при насиченні; n – характеристичний показник ступеня дифузійного процесу, k – дифузійний коефіцієнт. Значення $n=0,5$ свідчить про дифузійний процес, що підкоряється закону Фіка, значення $n=1$ вказує на випадок II дифузії (Case II diffusion). Аномальна дифузійна поведінка зі значенням n , проміжним між 0,5 і 1,0, свідчить про нефіківський транспортний процес.

У випадку фіківської дифузії коефіцієнт k записується таким чином:

$$k = 4 \left(\frac{D}{\pi(2l)^2} \right)^{0.5}, \quad (4)$$

де: D – коефіцієнт дифузії; l – товщина зразка. З рівнянь (3 і 4) слідує, що в координатах $P_t/P_{eq} \propto t^{0.5}$ сорбційні криві повинні спрямлятися і D може бути розрахований з нахилу цих прямих. На рис. 1б показана ізотерма сорбції в координатах рівняння Фіка, (при цьому $P_t = \Delta P$). Як видно, процес сорбції води в системах ОНС-А та ОНС-Б підкоряється фіківській залежності і ізотерми сорбції лінійні.

Для обох систем характерна наявність початкової ділянки з меншим нахилом, яка займає невеликий проміжок часу (20 год.) порівняно із загальним часом дифузії (~400 год.), що також підкоряється фіківському дифузійному закону сорбції. Цей ефект може бути пов’язаний з наявністю на поверхні зразка шару з більш щільною структурою, відмінною від структури об’єму, за рахунок того, що при твердненні поверхня зразка контактувала з атмосферою вологою. Відомо, що тверднення МДІ (без СН) за атмосферних умов відбувається за рахунок взаємодії вільних NCO-груп з молекулами H_2O , які постачає волога повітря.

Оскільки значення рівноважної маси сорбату P_{eq} в

об’ємі полімеру не досягнуто, графік поданий в координатах $P_t \propto t^{0.5}$ (а не $P_t/P_{eq} \propto t^{0.5}$) звідки неможливо розрахувати чисельне значення коефіцієнтів дифузії, але можна кількісно оцінити швидкість проникнення сорбату в полімер ($S, c^{0.5}$) з нахилів прямих:

$$S = \Delta P / t^{0.5}. \quad (5)$$

Такий розрахунок дає значення $0,038 c^{0.5}$ для початкової ділянки, а також $0,136$ і $0,064 c^{0.5}$ для ОНС-А та ОНС-Б відповідно. Отже, початкова ділянка показує найнижчу швидкість надходження, що свідчить про щільну структуру поверхневого шару. Коли цей шар насичується сорбатом у результаті дифузії, сорбат починає надходити в об’єм полімеру. Що стосується полімерних систем ОНС-А та ОНС-Б, то швидкість надходження сорбату в систему ОНС-А вдвічі вища, ніж в ОНС-Б, що пояснюється впливом модифікатора ПЦ на формування більш щільної і жорсткої структури ОНС-Б.

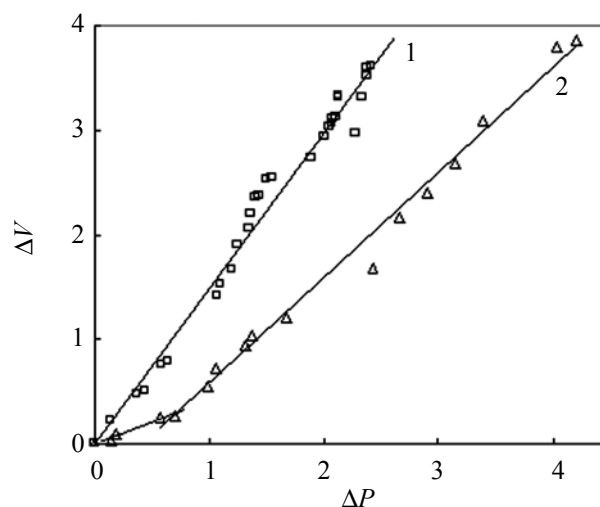


Рис. 2. Співвідношення зміни ваги і об’єму при сорбції води зразків: ОНС-А (1) і ОНС-Б (2)

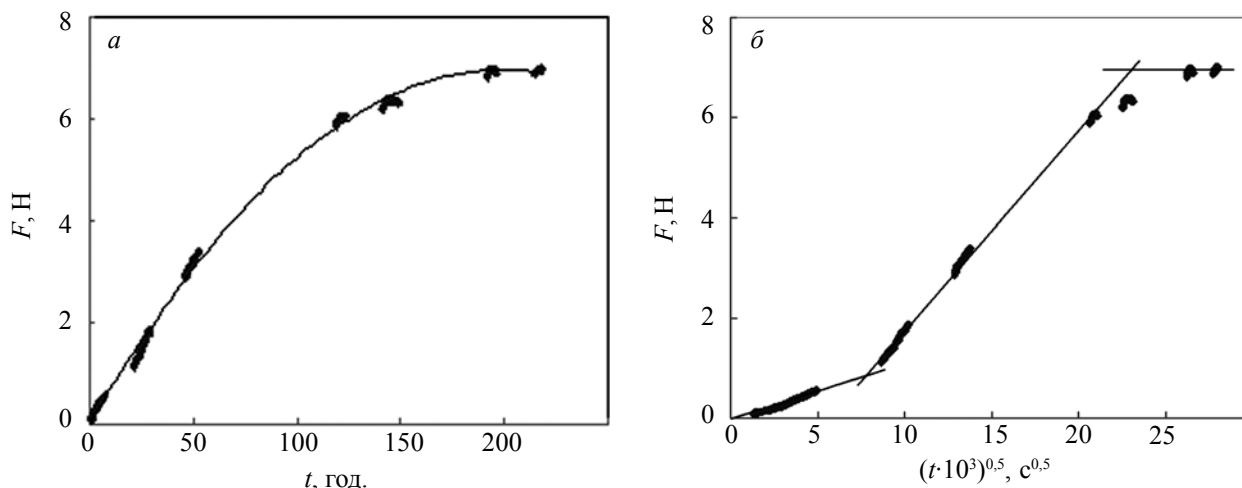


Рис. 3. Кінетична залежність внутрішніх пружних зусиль зразка від часу експозиції у воді (а). Зміна внутрішніх пружних зусиль під час сорбції у фіківських координатах (б)

Вимірювання як ваги, так і об'єму зразка при набуханні дає змогу співставити відповідність збільшення об'єму полімеру та кількості сорбованої води. На рис. 2 показана залежність відносної зміни об'єму (ΔV) від відносного збільшення ваги зразка (ΔP) внаслідок сорбції води.

Видно, що зміна об'єму – лінійна залежність від кількості сорбованої води для обох типів ОНС. З урахуванням рівнянь (1 і 2), нахил прямої $\Delta V/\Delta P$ – величина відносного питомого об'єму:

$$\nu = \Delta V / \Delta P = \frac{(V - V_0) \cdot P_0}{(P - P_0) \cdot V_0} \quad (6)$$

Для ОНС-А величина ν становить 1,49, отже об'єм полімеру зростає більшою мірою, ніж кількість сорбованої води. Для ОНС-Б величина $\nu = 1,0$, це свідчить про збільшення об'єму зразка, зумовлене виключно об'ємом сорбованої води в ОНС-Б. Отже, в ОНС-А відбувається зменшення густини полімеру (відносна густина $\rho = 1/\nu = 0,67$), що свідчить про зменшення густини пакування полімерних макромолекул і появу додаткового вільного об'єму при сорбції води. В ОНС-Б наявність жорсткої гібридної сітки ПШ/СН заважає цьому ефекту.

Слід відмітити, що для ОНС-Б спостерігається початкова ділянка, де зміна об'єму незначна відносно ваги поглиненої води, значення $\nu=0,42$. Такий ефект може бути пояснений наявністю пор, які утворилися в матеріалі при синтезі. Так, наприклад, при взаємодії NCO-груп з водою, що міститься в розчині силікату натрію, виділяється CO_2 , який поглинається в реакціях з силікатом натрію [2]. Деяка додаткова кількість CO_2 , що з'являється внаслідок наявності ПШ, може неповністю реагувати з СН і залишатися в полімерній матриці, утворюючи газові пори. Відомо, що при дифузії рідини в полімер, який містить пори, в першу чергу відбувається заповнення пор [9]. При цьому об'єм полімеру не збільшується, оскільки рідина не

займає міжмолекулярний простір полімеру. Таке припущення підтверджується більшим значенням $\rho = P_0/V_0$ сухого зразка ОНС-А, рівним $1,17 \text{ г/см}^3$, порівняно з $1,07 \text{ г/см}^3$ для ОНС-Б, тобто менша густина ОНС-Б спричинена наявністю газових пор.

Питання виникнення внутрішніх зусиль при сорбції води в полімерні матеріали до цього часу майже не вивчено, є мало публікацій на цю тему [10–13]. Було цікаво дослідити кінетичні залежності внутрішніх зусиль при сорбції води в ОНС.

Еволюцію внутрішнього зусилля (F), в системі ОНС-А під час сорбції води при фіксованому первісному об'ємі зразка за час експозиції у воді відображено на рис. 3а. Як видно, порівняно з сорбцією у вільному стані, насичення досягається значно раніше, вже за час експозиції близько 200 год. При цьому внутрішні зусилля урівноважують міжмолекулярні сили, що діють між полімерними і молекулами води, і які спричинюють процес дифузії.

Для з'ясування характеру процесу наростання зусилля під час сорбції, ця залежність була побудована у фіківських координатах (рис. 3б). Видно, що вона складається з трьох лінійних ділянок, тобто має місце фіківський механізм процесу наростання внутрішніх зусиль. Початкова ділянка має менший нахил і за часом (20 год.) співпадає з початковою ділянкою на сорбційній залежності на рис. 1б. Подальша сорбція підкоряється фіківській лінійній залежності, і, нарешті, зростання зусилля виходить на насичення (пересічення прямих) за експозиції 140 год. Як видно, кінетика наростання внутрішніх зусиль корелює з сорбційними залежностями ОНС.

За даного розміру зразка у стані насичення максимальне F досягає 7 Н. У перерахунку на кількість сорбованої води при насиченні ця величина становить близько 85 Н/г. Якщо віднести внутрішні зусилля до площі зразка (що дасть величину внутрішнього тиску), то внутрішній тиск становитиме 0,11 МПа.

Висновки.

Досліджено сорбцію води в органо-неорганічну систему на основі макродіізоціанату та силікату натрію (СН) (ОНС-А) і таку ж систему, модифіковану добавкою поліізоціанату (ПІЦ) (ОНС-Б). Встановлено, що механізм дифузії води в обох системах має фіктивський характер. Відмінності швидкості дифузії

(для ОНС-Б вона більш повільна) зумовлені утворенням більш жорсткої просторової структури полімерної матриці за рахунок реакції ПІЦ з СН. Показано, що наростання внутрішніх зусиль в ОНС при сорбції води також підкоряється фіктивській залежності, при цьому максимальний внутрішній тиск становить 0,11 МПа.

Література

1. *Matunya Ye., Kanapitsas A., Pissis P., Boiteux G., Lebedev E.* // *Macromol. Symp.* – 2003. - Vol. 198. - P. 449-459.
2. *Мамуня Є.П., Мишаєв В.Д., Лебедєв Є.В.* // *Полімер. журн.* – 2004. - **26**, №1. - С. 40-45.
3. *Matunya Ye.P., Shtompel V.I., Lebedev E.V., Pissis P., Kanapitsas A., Boiteux G.* // *Eur. Pol. J.* - 2004. – Vol. 40. - P. 2323–2331.
4. *Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Іщенко С.С., Паращенко І.М.* // *Полімер. журн.* - 2008. - **30**, № 1. - С. 37-42.
5. *Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Іщенко С.С.* // *Полімер. журн.* – 2007. - **29**, № 2. - С. 100-105.
6. *Matunya Ye.P., Iurzhenko M.V., Lebedev E.V., Ischenko S.S., Boiteux G., Seytre G.* // *J. Non-Crystal. Sol.* - 2007. - Vol. 353. - P. 4288-4292.
7. *Мамуня Є.П., Юрженко М.В., Лебедєв Є.В., Давиденко В.В., Boiteux G., Seytre G.* // *Полімер. журн.* – 2009. - **31**, № 1. - С. 51-57.
8. *Martinez-Ruvalcaba A., Sanchez-Diaz J. C., Becerra F., Cruz-Barba L. E., Gonzalez-Alvarez A.* // *eXpress Polymer Letters.* - 2009. - **3**, No. 1. - P. 25–32.
9. *Манин В.Н., Громов А.Н.* Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. - Л-д: Химия, 1984. – 224 с.
10. *Huang X., Unno H., Akenata T., Hirasa O.* // *J. of Chem. Engin. of Japan.* – 1988. - **21**, No. 6. - P. 651-655.
11. *Wack H., Uibricht M.* // *Polymer.* – 2009. – No. 50. – P. 2075-2080.
12. *Milimouk I., Hecht A.M., Beysens D., Geissler E.* // *Polymer.* – 2001. – No. 42. – P. 487-494.
13. *Tan S.G., Chow W.S.* // *eXpress Polymer Letters.* – 2011. – **5**, No. 6. - P. 480–492.

Надійшла до редакції 25 листопада 2013 р.

Сорбционная активность гидрофильных гибридных органо-неорганических полимерных систем

Є.П. Мамуня, М.В. Юрженко, І.М. Паращенко, Є.В. Лебедев, Л.К. Матковская

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследована сорбция воды в органо-неорганической системе (ОНС) на основе макродиизоцианата и силиката натрия – ОНС-А и такой же системе, модифицированной добавкой полиизоцианата – ОНС-Б. Установлено, что механизм диффузии воды в обеих системах имеет фиковский характер. Для обеих систем характерно наличие начального участка на кривых сорбции с меньшей скоростью диффузии, который также подчиняется фиковскому диффузионному закону сорбции. Этот эффект может быть связан с присутствием на поверхности образца шара с более плотной структурой, отличной от структуры объема, за счет того, что при отверждении поверхность образца контактировала с атмосферной влагой. Когда этот шар насыщается сорбатом в результате диффузии, сорбат начинает поступать в объем полимера. Различия скорости диффузии (для ОНС-Б она более медленная) в объеме полимера обусловлены образованием более жесткой пространственной структуры полимерной матрицы за счет реакции полиизоцианата с силикатом натрия. Показано, что нарастание внутренних усилий в ОНС при сорбции воды также подчиняется фиковским зависимостям, при этом максимальное внутреннее давление составляет 0,11 МПа.

Ключевые слова: полимеры, гибриды, лиофильность, гидрофильность, сорбция.

Adsorption activity of hydrophilic hybrid organic-inorganic polymer systems

Ye.P. Mamunya, M.V. Iurzhenko, I.M. Parashchenko, E.V. Lebedev, L.K. Matkovska

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Process of water sorption by organic-inorganic system based on macrodiisocyanate MDI and sodium silicate – (OIS-A) and by the same system modified with polyisocyanate – (OIS-B) was studied. It is found that the mechanism of water diffusion for both systems has a Fick's character. The presence of the initial area on the sorption curves with lower rate of diffusion that is also obeyed Fick's diffusion law of sorption is the characteristic feature for both systems. This effect can be connected with the existence of layer with more dense structure in the sample surface different from bulk structure that was formed due reaction with atmospheric humidity during curing. As soon as this layer becomes saturated due to water diffusion the sorbate begins to diffuse into the polymer volume. The difference in diffusion rates (the rate is lower for OIS-B) in the polymer bulk is stipulated by formation of the rigid highly cross-linked structure in polymer matrix due to reactions between PIC and SS. It is shown that the increase of internal forces in OIS at water sorption is also obeyed Fick's dependence, while the maximum internal force was 0,11 MPa.

Key words: polymers, hybrids, lyophilily, hydrophilily, sorption.